



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 340 975 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.09.2003 Patentblatt 2003/36

(51) Int Cl.7: **G01N 27/406**, G01N 27/30

(21) Anmeldenummer: **03001839.4**

(22) Anmeldetag: **29.01.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(72) Erfinder:
• **Brinz, Thomas**
73266 Bissingen Unter Der Teck (DE)
• **Lewis, Jane**
70839 Gerlingen (DE)
• **Mcmurray, Neil**
Trebotz, SA5 7DA Swansea, Wales (GB)

(30) Priorität: **28.02.2002 DE 10208648**

(71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH**
70442 Stuttgart (DE)

(54) **Sensoren zur Bestimmung von sauren oder basischen Gasen und Verfahren zur Herstellung solcher Sensoren**

(57) Es wird eine Sensor zur Bestimmung der Konzentration eines Gases in Gasgemischen beschrieben, der eine Meß- und eine Referenzelektrode (14, 16) auf-

weist sowie eine Polymerschicht (26), die in Kontakt mit dem Gasgemisch und der Meßelektrode (14) steht. Als Meßelektrode (14) ist eine pH-sensitive Elektrode vorgesehen.

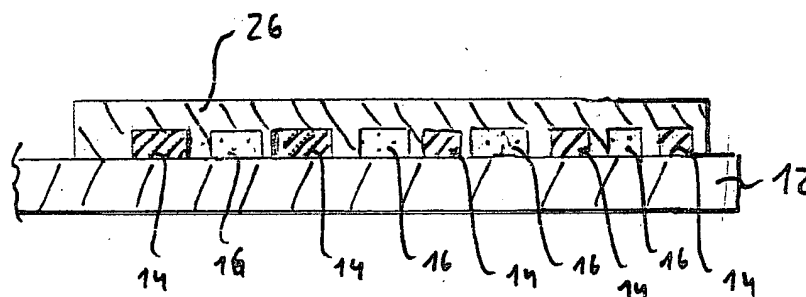


Fig. 2

EP 1 340 975 A2

Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen Sensor nach Anspruch 1 sowie auf ein Verfahren zur Herstellung desselben und dessen Verwendung.

[0002] Optische Sensoren zur Bestimmung des Kohlendioxidgehalts der Luft werden unter anderem in Brandmeldern eingesetzt. Ihre Funktion beruht darauf, daß eine auf Kohlendioxid sensitive Schicht bei Kontakt mit dem zu bestimmenden Gas ihre Farbe reversibel ändert. Diese Farbänderung wird durch einen Detektor erfaßt und bei Überschreitung einer festgelegten Mindestkonzentration wird ein Alarm ausgelöst. Diese Meßmethode ist relativ anfällig für Verschmutzungen.

[0003] Aus der US-PS 6,241,873 B1 ist ein Kohlendioxidsensor bekannt, der auf potentiometrischem Wege den Kohlendioxidgehalt einer Umgebungsatmosphäre erfaßt. Er weist eine Meß- und eine Referenzelektrode auf, die auf einem Substrat aufgebracht sind. Die Meßelektrode ist als Silber/Silbercarbonatelektrode ausgeführt. Das Potential dieser Elektrode hängt direkt von der Kohlendioxidkonzentration der Umgebung ab. Nachteilig an dieser Meßmethode ist, daß carbonathaltige Elektroden durch Witterungseinflüsse in Mitleidenschaft gezogen werden und so nur eine geringe Standfestigkeit aufweisen. Weiterhin ist der Sensor auf die Messung von Kohlendioxid beschränkt.

[0004] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Gassensor zur Bestimmung verschiedener Gase auf potentiometrischem Wege bereitzustellen, der eine hohe Standfestigkeit bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit aufweist.

Vorteile der Erfindung

[0005] Der erfindungsgemäße Sensor hat den Vorteil, daß dessen Elektroden langzeitstabil sind und dessen Meßelektrode eine hohe Empfindlichkeit gegenüber dem zu bestimmenden Gas aufweist. Dies wird erreicht, indem als Meßelektrode eine pH-sensitive Elektrode verwendet wird, die den pH-Wert eines sie umgebenden Polymers erfaßt. Derartige pH-Elektroden weisen eine ausreichende Langlebigkeit auf und ermöglichen die Bestimmung verschiedener saurer und basischer Gase.

[0006] Mit den in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Sensors möglich.

[0007] So eignet sich als Meßelektrode insbesondere eine Iridiumoxidelektrode, da sie besonders robust gegenüber Umwelteinflüssen ist und nicht vorgequollen vorliegen muß wie vergleichbare Glaselektroden.

[0008] In einer besonders vorteilhaften Ausführung umfaßt der Sensor ein Polymer, das eine Base bzw. Säure aufweist, da diese zu einer raschen und effektiven Absorption des zu bestimmenden sauren bzw. basischen Gases führen. Dies erhöht die Empfindlichkeit

und verringert die Ansprechzeit des Sensors weiter.

Zeichnung

[0009] Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Sensors in der Draufsicht und Figur 2 eine Schnittdarstellung durch den in Figur 1 dargestellten Sensor entlang der Schnittrlinie A--A.

Ausführungsbeispiel

[0010] Der in Figur 1 und 2 dargestellte Sensor 10 umfaßt ein Substrat 12, daß vorzugsweise aus einem keramischen Material, wie beispielsweise Aluminioxid, besteht. Auf diesem ist eine Meßelektrode 14 vorzugsweise in Form einer sogenannten Interdigitalelektrode vorgesehen. Diese bildet eine kammartige Struktur. Weiterhin ist auf dem Substrat eine Referenzelektrode 16 angeordnet, die bevorzugt ebenfalls als Interdigitalelektrode ausgeführt ist, wobei die Fortsätze der kammartig ausgeführten Referenzelektrode 16 in die Fortsätze der kammartig ausgeführten Meßelektrode 14 greifen. Dies gewährleistet eine geringe Distanz zwischen Meß- und Referenzelektrode 14, 16 und somit eine geringe Impedanz des Sensors bei gleichzeitig hoher Elektrodenoberfläche. Als Referenzelektrode wird eine übliche Silber/Silberchloridelektrode verwendet, es eignen sich jedoch auch andere Elektroden konstanten Potentials wie Kalomel-, Antimon- oder Silber/Silberbromidelektroden.

[0011] Die Elektroden 14, 16 sind mit Kontaktflächen 18, 20 über Leiterbahnen 22, 24 verbunden, die vorzugsweise durch ein edelmetallhaltiges, härtpbares Harz wie beispielsweise ein silberhaltiges Epoxidharz gebildet sind.

[0012] Die Elektroden 14, 16 sind vorzugsweise vollständig von einer gassensitiven und gaspermeablen Polymerschicht 26 überzogen, die als Elektrolyt fungiert und in Figur 1 als gestrichelter Bereich dargestellt ist. Die Polymerschicht 26 bildet eine Matrix, in der sich die für die Sensitivität des Sensors verantwortlichen Verbindungen befinden. In einer bevorzugten Ausführung besteht die Polymerschicht 26 aus einem Hydrogel oder einem Ethylcellulosegel. In diesen Gelen ist Wasser irreversibel gebunden.

[0013] Die Funktionsweise des Sensors beruht darauf, daß ein zu bestimmendes Gas, beispielsweise Kohlendioxid, von der Polymerschicht 26 absorbiert wird. Das Gas löst sich im gebundenen Wasser der Polymerschicht 26 und verändert deren pH-Wert. Da als Meßelektrode 14 eine pH-sensitive Elektrode eingesetzt wird, führt die Änderung des pH-Werts zu einer Änderung des Potentials an der Meßelektrode 14. Die Potentialänderung kann als sich verändernde Spannung zwischen Meß- und Referenzelektrode 14, 16 erfaßt werden. Die Meßelektrode 14 kann jegliche Ausführungsform annehmen, die geeignet ist, eine pH-Wert-

Änderung der Umgebung ausreichend genau zu erfassen. Besonders geeignet sind leitfähige Metalloxid-pH-Elektroden, die beispielsweise eine Oberflächenschicht gemischter Iridiumoxide (IrO_x) oder Rutheniumoxide (RuO_x) aufweisen. Es eignen sich aber auch Platin- und Rhodiumelektroden.

[0014] Um in der Luft vorhandene saure Gase, also Gase wie Kohlendioxid, Stick- oder Schwefeloxide, die in Kontakt mit Wasser zu einer sauren Lösung führen, möglichst rasch und in ausreichender Menge in der Polymerschicht 26 absorbieren zu können, enthält diese vorzugsweise eine starke Base wie beispielsweise Tetraalkylammoniumhydroxide wie Tetraoctylammoniumhydroxid oder Tetraalkylammoniumhydrogencarbonat. Diese erhöhen die Löslichkeit der sauren Gase in Wasser, das in der Polymerschicht 26 gebunden ist, durch Entzug des beim Lösungsvorgang entstehenden Säure.

[0015] Zur Bestimmung von basisch reagierenden Gasen wie Ammoniak wird der Polymerschicht 26 vorzugsweise eine Säure, beispielsweise eine Sulfonsäure, zugesetzt. Diese fördert die Löslichkeit basischer Gase in der Polymerschicht 26. Darüber hinaus kann die Polymerschicht 26 Homogenisierungsmittel wie beispielsweise Tenside enthalten.

[0016] Zur Herstellung des Sensors 10 wird auf das Substrat 12 eine vorzugsweise keramische und metallische Komponenten enthaltende Elektrodenpaste, ein sogenanntes Cermet, aufgebracht und mit dem keramischen Substrat 12 gesintert. Auf die Elektrodenanordnung wird die Polymerschicht 26 aufgebracht, indem eine das Polymer, eine Base bzw. Säure und sonstige Zusätze enthaltende Lösung aufgetragen oder aufgedruckt und das Lösungsmittel entfernt wird. Die Polymerschicht weist eine Schichtdicke von 10 bis 100 μm . vorzugsweise zwischen 20 und 40 μm auf.

[0017] Die Kontaktierung der Elektroden 14, 16 erfolgt über Leiterbahnen 22, 24, die entweder ebenfalls als Cermet in einem Schritt mit den Elektroden 14, 16 ausgeführt werden oder durch Aufdruck einer ein härthbares Harz und eine Edelmetallkomponente enthaltenden Lösung und anschließender Härtung derselben. Bevorzugt ist die Verwendung eines silberhaltigen Epoxidharzes.

[0018] Die Erfindung ist nicht auf das beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt, sondern es sind neben dem beschriebenen Sensor auch weitere Ausführungsformen denkbar. So kann beispielsweise eine Aktivkohleschicht auf der Polymerschicht 26 vorgesehen sein, um den Zutritt von die Polymerschicht 26 schädigende Gase wie Stick- oder Schwefeloxide zu verhindern. Weiterhin kann beispielsweise zusätzlich eine Temperaturreineinheit zur Kompensation von Temperatureinflüssen auf die gemessenen Potentialdifferenzen vorgesehen sein.

Patentansprüche

1. Sensor zur Bestimmung der Konzentration eines Gases in Gasgemischen, mit einer Meß- und einer Referenzelektrode und mit einer Polymerschicht, die in Kontakt mit dem Gasgemisch und der Meßelektrode steht, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Meßelektrode (14) eine pH-sensitive Elektrode vorgesehen ist.
2. Sensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Meßelektrode (14) ein Iridiumoxid aufweist.
3. Sensor nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Meßelektrode (14) durch die Polymerschicht (26) zumindest weitgehend vom Gasgemisch abgeschirmt ist.
4. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Meß- und/oder Referenzelektrode (14, 16) als Interdigitalelektrode ausgebildet ist.
5. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerschicht (26) eine Base aufweist.
6. Sensor nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerschicht (26) als Base eine quarternäre Ammoniumverbindung enthält.
7. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerschicht (26) eine Säure enthält.
8. Sensor nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerschicht (26) als Säure eine Sulfonsäure enthält.
9. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerschicht Ethylcellulose enthält.
10. Verfahren zur Herstellung eines Sensors zur Bestimmung der Konzentration eines Gases in Gasgemischen, mit mindestens zwei Elektroden, die auf einem keramischen Substrat aufgebracht sind, und einer Polymerschicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** in einem ersten Schritt auf dem keramischen Substrat die Elektroden (14, 16) durch Aufbringen einer entsprechenden Elektrodenpaste und einer anschließenden Hitzebehandlung erzeugt werden und in einem zweiten Schritt die Polymerschicht (26) durch Auftrag einer entsprechenden Polymerlösung auf das Substrat (12) und/oder die Elektroden (14, 16) und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels aufgebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerschicht (26) eine Dicke von 10 bis 50 μm aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** in einem dritten Schritt die Elektroden (14, 16) mittels einem härtbaren, edelmetallhaltigen Polymer kontaktiert werden. 5
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt wird. 10
14. Verwendung des Sensors nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als sensitives Element in Brandmeldern und/oder Luftgütesensoren. 15
15. Verwendung des Sensors nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als sensitives Element zum Nachweis von Ammoniak. 20

25

30

35

40

45

50

55

